



## AUSLEGESCHRIFT

1 195 327

Int. Cl.:

C 07

C 07 d

Deutsche Kl.: 12 q - 14/02

Nummer: 1 195 327

Aktenzeichen: K 49275 IV b/12 q

Anmeldetag: 22. März 1963

Auslegungstag: 24. Juni 1965

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung symmetrischer Trihydroxybenzole unter der Einwirkung von Kupfer und bzw. oder dessen Salzen.

Es ist bekannt, daß symmetrische Triaminobenzole in wäßriger Lösung zu den entsprechenden Trihydroxybenzolen hydrolysiert werden können. Diese bekannte Hydrolyse erfolgt meist in siedender Lösung bei einem pH-Wert von etwa 0 bis 2. Die Reaktionszeit beträgt etwa 8 Stunden, falls Produkte erhalten werden sollen, die für eine gewerbliche Verwendung oder Weiterverarbeitung von Interesse sind.

Die wichtigste Umsetzung dieser Art ist zweifellos die Verseifung der symmetrisch substituierten Benzoesäure, d. h. der 2,4,6-Triamino-benzoesäure bzw. des 1,3,5-Triaminobenzols zum 1,3,5-Trihydroxybenzol, also dem Phloroglucin. Diese Verbindung und deren Derivate werden seit langer Zeit technisch angewandt, vor allem als wichtige Kupplungskomponenten in der Diazotypie. Nachteilig wirkt sich bei den bisher bekannten Herstellungsweisen aus, daß diese sehr lange Reaktionszeiten benötigen und in starker saurer Lösung durchgeführt werden müssen. Dies bedingt eine lange Verweilzeit der bereits gebildeten Hydroxyverbindungen in der heißen Reaktionslösung, wodurch Veränderungen des Endproduktes durch Sekundärreaktionen auftreten können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von substituierten und unsubstituierten symmetrischen Trihydroxybenzolen aus symmetrischen Triamino- und bzw. oder Diamino-hydroxy- und bzw. oder Amino-dihydroxybenzolen durch Austausch der Aminogruppen gegen Hydroxygruppen durch Erhitzen in saurer, wäßriger Lösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man, zu der wäßrigen sauren Lösung Kupfer und bzw. oder deren Salze als Katalysator zugibt.

Bei dem Verfahren der Erfindung wird in vorteilhafter Weise eine sehr kurze Reaktionszeit erreicht, wobei sich mindestens gleiche Ausbeuten wie bei den Verfahren des Standes der Technik ergeben. Es ist ferner möglich, mit dem vorliegenden Verfahren mit einem pH-Wert zu arbeiten, der eine schonende Behandlung der Verbindungen gewährleistet. Durch diesen Umstand kann bei der Herstellung des Phloroglucins ein geringerer Anteil an Säure eingesetzt werden als bisher. Weiterhin wird durch die erhebliche Verkürzung der Reaktionszeit eine zusätzliche Schonung des Reaktionsproduktes erreicht.

Unter Trihydroxybenzolen sollen Verbindungen der allgemeinen Formel verstanden werden

Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Trihydroxybenzolen

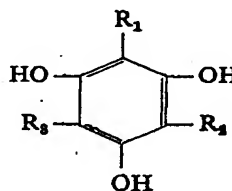
Anmelder:

Kalle Aktiengesellschaft,  
Wiesbaden-Biebrich, Rheingaustr. 190-196

Als Erfinder benannt:

Dr. Siegfried Pietzsch, Wiesbaden

2



Die Bedeutung der Reste  $R_1$  bis  $R_3$  in dieser Formel ist nicht kritisch. Sie können beispielsweise bedeuten: gleiche oder verschiedene Reste aliphatischer oder aromatischer Natur, z. B. eine gerade oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffkette mit Kettenlängen vorzugsweise bis 8 Kohlenstoffatomen. Reste dieser Art sind beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Methyl-hexyl-, Isooctyl-, Propenyl(1)-, Isobutenyl(2)-, Octadienyl-(1,3)-gruppe. Ferner können die genannten Reste gesättigte oder ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffreste bedeuten, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Dimethylcyclohexyl-, Cyclopentenyl- oder Cyclohexadienylreste. Weiterhin können die Reste  $R_1$  bis  $R_3$  eine Alkoxy-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe bedeuten, z. B. den Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Hydroxymethyl-, Hydroxyäthyl-, Methoxymethyl- und den Äthoxymethylrest, ferner heterocyclische Reste, vor allem in hydrierter Form, wie Piperazinreste, aromatische cyclische Verbindungen mit Heteroatomen, z. B. den Pyridylrest, aromatische Kohlenwasserstoffreste, wie Aryl-, Naphthyl-, und Diphenylreste, Alkaryl- oder Aralkyl, oder Alkoxyarylreste, z. B. Toly-, Xyl-, Benzylreste, auch halogenierte Arylreste, wie Chlorphenyl-, Bromphenyl- oder Dichlorphenylreste, weiterhin Halogenatome, wie Chlor, Brom oder eine Nitrogruppe oder die Cyangruppe.

509 597/404

Weiterhin können die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>3</sub> Wasserstoff bedeuten oder Amino-, Alkylamin-, Dialkylamin-, Arylamin-, Diarylamin-, Alkylaminoreste, wie die Methylamino-, Propylamino-, Dimethylamino-, Diäthylamino-, Propylamino-, Methylbutylamino- oder die Phenylaminogruppe.

Die aromatischen Ringe der genannten Aminoverbindungen können ihrerseits wieder durch Halogene oder durch kurzkettige aliphatische Kohlenwasserstoff- und bzw. oder Alkoxyreste substituiert sein.

Ferner kommt als Substituent der Rest COR in Frage, hierbei kann R Reste bedeuten, wie OH oder solche, wie sie oben unter den aliphatischen oder aromatischen Verbindungen aufgeführt sind.

Unter den genannten Triamino-, Diaminohydroxy-, oder Amino-dihydroxy-benzolen werden Verbindungen verstanden, in denen mindestens eine der in symmetrischer Konstitution liegenden OH-Gruppen durch eine Aminogruppe ausgetauscht ist.

Aminoverbindungen der genannten Art sind z. B. das symmetrische Triaminobenzol, 1-Methyl-2,4,6-triaminobenzol, 1-Methyl-3-äthyl-2,4,6-triaminobenzol, 1-Methoxy-2,4,6-triaminobenzol, 1-Carboxy-2,4,6-triaminobenzol, 1-Hydroxy-2,4,6-triaminobenzol, 1-Tolyl-2,4,6-triaminobenzol, 1-Dimethylamino-2,4,6-triaminobenzol, 1-Phenylmethyl-3-methyl-2,4,6-triaminobenzol, 1-Morpholino-2,4,6-triaminobenzol, 1-Brom-2,4,6-triaminobenzol, 1-Isopropyl-3-chlor-2,4,6-triaminobenzol, 1-Methyl-3-cyclopentyl-2,4,6-triaminobenzol.

Unter wäßriger Lösung wird eine Lösung verstanden, deren Konzentration etwa zwischen 1 und 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 3 und 7 Gewichtsprozent, an den erwähnten Aminoverbindungen liegt, jedoch können je nach Löslichkeit auch andere Konzentrationen gewählt werden.

Der wäßrigen Lösung wird Säure in solchen Mengen zugegeben, daß der pH-Wert zwischen 0 und 7 liegt. Bevorzugte Ergebnisse werden erzielt mit einem pH-Wert von etwa 0 bis 3; jedoch auch durch weiteren Zusatz von Säure zu einer Lösung, deren pH-Wert Null beträgt, werden gute Ergebnisse erzielt. Als Säure, die zum Ansäuern der wäßrigen Lösung dienen kann, werden vor allen Dingen anorganische Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, besonders Salzsäure oder Schwefelsäure, Phosphorsäure oder andere in der Technik für solche Hydrolysen benutzte Säuren verwendet.

Unter Kupfer gemäß dem Verfahren der Erfindung wird vor allem Kupfer mit großer Oberfläche, d. h. mit hohem Zerteilungsgrad, z. B. Kupferpulver oder Kupfergranulat, ferner Kupferblättchen oder -spiralen verstanden. Der Reinheitsgrad des Kupfers spielt dabei keine kritische Rolle. Legierungszusätze, wie Zink, Silber, Kobalt, Nickel, in mehr oder minder großen Mengen sind ebenfalls für den vorliegenden Zweck noch geeignet.

Als Kupfersalze werden vorzugsweise Salze mit anorganischen Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure oder Phosphorsäuren, z. B. Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupfersulfat, Kupferphosphat, verwendet. Auch mit Kupfersalzen von organischen Säuren, z. B. Essigsäure oder Oxalsäure, lassen sich gute Ergebnisse erzielen.

Auch anorganische und organische Kupferkomplexe sind für das Verfahren der Erfindung brauchbar. Mit einem Zusatz von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gewichtsprozent Kupfer und

bzw. oder ionisiertem Kupfer, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Aminoverbindung werden sehr gute Ergebnisse erzielt, jedoch kann die Kupfermenge auch beträchtlich gesenkt oder erhöht werden, wodurch noch gute Ergebnisse erhalten werden.

Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 1 bis 3 Stunden, jedoch ist in manchen Fällen eine Reaktionsdauer von 10 bis 20 Minuten ausreichend, um gute Ergebnisse zu erzielen.

An Hand eines prinzipiellen Verfahrensbeispiels soll im folgenden die Erfindung beschrieben werden:

In einem Reaktionsgefäß wird das 2,4,6-Triaminobenzol in Säure oder in Wasser und Säure in der angegebenen Konzentration gelöst, wobei der pH-Wert der Lösung günstigerweise zwischen 0 und etwa 3 liegen soll. Daraufhin gibt man das Kupferpulver bzw. Kupfersalz zu und erhitzt die Lösung 1 bis 3 Stunden unter Rückfluß. Anschließend wird das entstandene Phloroglucin oder dessen Derivate aus der Lösung abgetrennt, z. B. durch nachfolgende Einengung der Reaktionslösung oder durch Extraktion. Es kann aus Wasser oder aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt im allgemeinen 70 bis 95% der Theorie.

#### Beispiel 1

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wird eine Lösung von 220 g 2,4,6-Triaminobenzoessäure in 71 verdünnter Schwefelsäure (pH-Wert = 1) mit 2 g Kupferpulver versetzt und unter einem inerten Gas 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend engt man die filtrierte Lösung im Vakuum ein, läßt das Phloroglucin bei 10°C auskristallisieren und löst es in Wasser um. Das Phloroglucin schmilzt bei 210°C, die Ausbeute beträgt 75 bis 85% der Theorie.

#### Beispiel 2

3,5 kg 1,3,5-Triaminobenzol-hydrochlorid werden in einem mit Rückflußkühler ausgestatteten Kessel in 50 l verdünnter Salzsäure gelöst. Die auf den pH-Wert = 1 eingestellte Lösung wird mit 10 g Kupfer(I)-chlorid 2 Stunden unter einem inerten Gas zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend dem Beispiel 1. Die Ausbeute beträgt 75 bis 85% der Theorie; der Schmelzpunkt des Phloroglucins liegt bei 210°C.

#### Beispiel 3

In einem mit Rückflußkühler versehenen Zweihalskolben werden 20 g 2,4,6-Triaminophenol in 500 ccm verdünnter Salzsäure (pH-Wert = 1) und 200 mg Kupfer(I)-chlorid 3 Stunden unter einem inerten Gas zum Sieden erhitzt. Anschließend engt man die Lösung im Vakuum ein und extrahiert mit Äther. Das nach vorsichtigem Verdampfen des Äthers im Vakuum erhaltene kristalline 1,2,3,5-Tetrahydroxybenzol schmilzt bei 162 bis 163°C. Die Ausbeute beträgt 36% der Theorie.

#### Beispiel 4

Eine Lösung von 18 g 2,4,6-Triaminoanisol in 500 ccm verdünnter Salzsäure (pH-Wert = 1) wird mit 200 mg Kupfer(I)-chlorid in einem mit Rückflußkühler ausgestatteten Zweihalskolben 2 Stunden unter einem inerten Gas zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 3. Die Ausbeute beträgt 55% der Theorie. Der Schmelzpunkt des

mehrfach umgelösten 2,4,6-Trihydroxyanisols liegt bei 179 bis 181°C (aus Äther und Petroläther).

#### Beispiel 5

In einem mit Rückflußkühler versehenen Zweihalskolben werden 16 g 2,4,6-Triaminotoluol in 500 ccm verdünnter Salzsäure (pH-Wert = 1) und 300 mg Kupfer(I)-chlorid 3 Stunden unter einem inerten Gas zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 3. Die Ausbeute beträgt 57% der Theorie; der Schmelzpunkt des mehrfach umgelösten 2,4,6-Trihydroxytoluols liegt bei 209°C.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten und unsubstituierten symmetrischen Trihydroxy-

benzolen aus symmetrischen Triamino- und bzw. oder Diamino-hydroxy- und bzw. oder Amino-dihydroxy-benzolen durch Austausch der Amino-gruppen gegen Hydroxylgruppen durch Erhitzen in saurer, wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der wäßrigen sauren Lösung Kupfer und bzw. oder deren Salze als Katalysator zugibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,4,6-Triamino-benzoesäure oder 1,3,5-Triaminobenzol zum Phloroglucin oder zum 2,4,6-Trihydroxytoluol umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 102 358.